



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 17 965 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 17 965.4  
㉑ Anmeldetag: 21. 4. 1999  
㉒ Offenlegungstag: 26. 10. 2000

㉓ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 32 B 27/32**  
B 32 B 27/30  
B 32 B 31/28  
B 29 C 59/16  
B 29 D 9/00

**DE 199 17 965 A 1**

㉔ **Anmelder:**  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE; BASF AG,  
67063 Ludwigshafen, DE

㉕ **Erfinder:**  
Königer, Rainer, Dr., 63329 Egelsbach, DE; Beck,  
Erich, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Grefenstein,  
Achim, Dr., 67122 Altrip, DE; Schwalm, Reinhold,  
Dr., 67157 Wachenheim, DE; Aichholzer, Walter,  
Dipl.-Ing., 71282 Hemmingen, DE; Gruber, Thomas,  
Dr., 89231 Neu-Ulm, DE; Holdik, Karl, Dr., 89081  
Ulm, DE; Veeh, Margit, Dipl.-Ing., 89073 Ulm, DE;  
Vogel, Claudia, Dipl.-Ing., 70597 Stuttgart, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ㉖ Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie
- ㉗ Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C besteht.

**DE 199 17 965 A 1**

Die Erfindung betrifft eine strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C besteht.

Desweiteren betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatten oder -folie sowie ein Verfahren zur Herstellung von Formteilen, welche mit dieser Platte oder Folie beschichtet sind.

Aus DE-A-196 28 966 und DE-A-196 54 918 sind Lackfolien bekannt, wobei der Lack eine Glasübergangstemperatur unter 40°C aufweist. Die Härtung muß in zwei Schritten erfolgen. Vor dem Aufkleben der Folie auf Substrate erfolgt eine Teilhärtung, danach die Endhärtung.

Aus EP-A-361 351 ist ebenfalls eine Lackfolie bekannt. Hier erfolgt die Strahlungshärtung der Folie vor dem Aufbringen der Folie auf die zu beschichtenden Formteile.

In DE-A-196 51 350 (O.Z. 47587) werden Verbundschichtplatten und -folien beschrieben, die aus thermoplastischen Materialien bestehen und keine strahlungshärtbare Beschichtung aufweisen.

Nachteilig bei den bisher bekannten strahlungshärtbaren Lackfolien ist, daß die Strahlungshärtung oft in mehreren Schritten erfolgen muß, wie in DE-A-196 28 966 beschrieben ist. Bei einer vollständigen Strahlungshärtung der Folie vor dem Beschichtungsvorgang wird die Folie oft spröde und schwer verformbar, was nachteilig für die weitere Verarbeitung der Folie ist.

Mit bisher bekannten strahlungshärtbaren Folien haben die beschichteten Formteile oft eine mangelnde Kratzfestigkeit und eine mangelnde Elastizität bei mechanischen Einwirkungen. Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher strahlungshärtbare Verbundschichtplatten oder -folien, welche sich leicht verarbeiten und mit möglichst einfachen Verfahren zur Beschichtung von Formteilen verwenden lassen. Die beschichteten Formteile sollen gute mechanische Eigenschaften, gute Beständigkeiten gegen äußere Einflüsse, z. B. eine gute Witterungsbeständigkeit aufweisen und insbesondere gegen mechanische Einwirkungen stabil sein, wie z. B. eine gute Kratzfestigkeit haben und eine hohe Elastizität aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs definierte strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie, im nachfolgenden kurz Folie genannt, gefunden. Gefunden wurden auch Verfahren zur Beschichtung von Formteilen mit der Folie und die beschichteten Formteile.

Die Folie besteht zwingend aus einer Substratschicht und einer Deckschicht, die auf die Substratschicht direkt oder, falls weitere Zwischenschichten vorhanden sind, indirekt aufgebracht ist.

#### Deckschicht

Die Deckschicht ist strahlungshärtbar. Als Deckschicht findet daher eine strahlungshärtbare Masse Verwendung, die radikalisch oder ionisch härtbare Gruppen (kurz härtbare Gruppen) enthält. Bevorzugt sind radikalisch härtbare Gruppen.

Bevorzugt ist die strahlungshärtbare Masse transparent. Auch nach erfolgter Härtung ist die Deckschicht bevorzugt transparent d. h. es handelt sich um eine Klarlackschicht.

Wesentlicher Bestandteil der strahlungshärtbaren Massen ist das Bindemittel, welches durch Filmbildung die Deckschicht ausbildet.

Vorzugsweise enthält die strahlungshärtbare Masse ein Bindemittel ausgewählt aus

- i) Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen
- ii) Mischungen von i) mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen
- iii) Mischungen von gesättigten thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen

#### zu i)

Als Polymere geeignet sind z. B. Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, aber auch Polyester, Polyether, Polycarbonate, Polypoxide oder Polyurethane.

In Betracht kommen ungesättigte Polyesterharze, welche im wesentlichen aus Polyolen, insbesondere Diolen, und Polycarbonsäure, insbesondere Dicarbonsäure, bestehen, wobei eine der Veresterungskomponenten eine copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält. Z. B. handelt es sich dabei um Maleinsäure, Fumarsäure oder Maleinsäureanhydrid.

Bevorzugt sind Polymere von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wie sie insbesondere durch radikalische Polymerisation erhalten werden.

Bei den radikalisch polymerisierten Polymeren handelt es sich insbesondere um Polymere, die zu mehr als 40 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 60 Gew.-% aus Acrylmonomeren, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl(meth)acrylaten aufgebaut sind. Als ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten die Polymeren insbesondere (Meth)acrylgruppen. Diese können z. B. durch Umsetzung von (Meth)acrylsäure mit Epoxidgruppen im Polymer (z. B. durch Mitverwendung von Glycidyl(meth)acrylat als Comonomer) an das Polymer gebunden sein.

Bevorzugt sind ebenfalls Polyurethane. Diese enthalten bevorzugt als ungesättigte Gruppen ebenfalls (Meth)acrylgruppen, die z. B. durch Umsetzung von Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Isocyanatgruppen an das Polyurethan gebunden sind.

Die Polymere i) als solche sind thermoplastisch verarbeitbar.

ii)

Die ungesättigten Polymere i) können auch in Mischungen mit ethylenisch ungesättigten, niedermolekularen Verbindungen verwendet werden.

Als niedermolekulare Verbindungen werden in diesem Zusammenhang Verbindungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht unter 2000 g/mol verstanden (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als Standard).

In Betracht kommen z. B. radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit nur einer ethylenisch ungesättigten, copolymerisierbaren Gruppe.

Genannt seien z. B. C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylester von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigte Nitrile, Vinylether von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylsäurealkylester bevorzugt sind solche mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen z. B. Vinyltoluol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril. Geeignete Vinylether sind z. B. Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylhexyl- und -octylether.

Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen und eine oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren, sowie Ethylen, Propylen und Isobutylen genannt.

In Betracht kommen bevorzugt, radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen. Insbesondere handelt es sich hierbei um (Meth)acrylatverbindungen, bevorzugt sind jeweils die Acrylatverbindungen, d. h. die Derivate der Acrylsäure.

Bevorzugte (Meth)acrylat-Verbindungen enthalten 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 copolymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen.

Als (Meth)acrylatverbindungen genannt seien (Meth)acrylsäureester und insbesondere Acrylsäureester von multifunktionellen Alkoholen, insbesondere solchen, die neben den Hydroxylgruppen keine weiteren funktionellen Gruppen oder allenfalls Ethergruppen enthalten. Beispiele solcher Alkohole sind z. B. bifunktionelle Alkohole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren höher kondensierte Vertreter, z. B. wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol etc., Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, alkoxylierte phenolische Verbindungen, wie ethoxylierte bzw. propoxylierte Bisphenole, Cyclohexandimethanol, trifunktionelle und höherfunktionelle Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Butantriol, Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit und die entsprechenden alkoxylierten, insbesondere ethoxy- und propoxylierte Alkohole.

Die Alkoxylierungsprodukte sind in bekannter Weise durch Umsetzung der vorstehenden Alkohole mit Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid, erhältlich. Vorzugsweise beträgt der Alkoxylierungsgrad je Hydroxylgruppe 0 bis 10, d. h. 1 mol Hydroxylgruppe kann vorzugsweise mit bis zu 10 mol Alkylenoxiden alkoxyliert sein.

Als (Meth)acrylatverbindungen seien weiterhin Polyester(meth)acrylate genannt, wobei es sich um die (Meth)Acrylsäureester von Polyesterolen handelt.

Als Polyesterole kommen z. B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit Polyolen, vorzugsweise Diolen, hergestellt werden können. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Polyole kommen die oben genannten Alkohole, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols in Betracht.

Polyester(meth)acrylate können in mehreren Stufen oder auch einstufig, wie z. B. in EP 279 303 beschrieben, aus Acrylsäure, Polycarbonsäure, Polyol hergestellt werden.

iii)

Als gesättigte thermoplastische Polymere geeignet sind z. B. Polymethylmethacrylat, Polystyrol, schlagfestes Polymethylmethacrylat, schlagfestes Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethane.

Die Strahlenhärtbarkeit wird durch den Zusatz einer ethylenisch ungesättigten, strahlenhärtbaren Verbindung gewährleistet. Es kann sich dabei um eine der unter i) und/oder ii) aufgeführten Verbindungen handeln.

Wesentliches Merkmal des Bindemittels i) bis iii) ist, daß die Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) des Bindemittels oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 50°C, besonders bevorzugt oberhalb 60°C liegt. Im allgemeinen überschreitet die T<sub>g</sub> nicht einen Wert von 130°C. (Die Angaben beziehen sich auf das Bindemittel vor der Strahlungshärtung.)

Die Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> des Bindemittels läßt sich mit der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) gemäß ASTM 3418/82 bestimmen.

Bevorzugt beträgt die Menge der härtbaren d. h. ethylenisch ungesättigten Gruppen 0,001 bis 0,2 Mol, besonders bevorzugt 0,005 bis 0,15 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 Mol pro 100 g des Bindemittels (fest), d. h. ohne Wasser oder sonstige Lösemittel).

Bevorzugt hat das Bindemittel eine Viskosität von 0,02 bis 100 Pas bei 140°C (bestimmt im Rotationsviskosimeter)

Die strahlungshärtbaren Massen können weitere Bestandteile enthalten. Genannt seien insbesondere Photoinitiatoren, Verlaufsmittel und Stabilisatoren. Bei Anwendungen im Außenbereich, d. h. für Beschichtungen, welche dem Tageslicht

direkt ausgesetzt sind, enthalten die Massen insbesondere UV-Absorber und Radikalfänger.

UV-Absorber wandeln UV-Strahlung in Wärmeenergie um. Bekannte UV-Absorber sind Hydroxybenzophenone, Benzotriazole, Zimtsäureester und Oxalanilide.

Radikalfänger binden intermediär gebildete Radikale. Bedeutende Radikalfänger sind sterisch gehinderte Amine, welche als HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) bekannt sind.

Für Außenanwendungen beträgt der Gehalt an UV-Absorbern und Radikalfängern insgesamt vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%-Teile, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%-Teile, bezogen auf 100 Gew.-%-Teile der strahlungshärtbaren Verbindungen.

Im übrigen kann die strahlungshärtbare Masse neben strahlungshärtbaren Verbindungen auch noch Verbindungen enthalten, die durch andere chemische Reaktionen zur Härtung beitragen. In Betracht kommen z. B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Amingruppen vernetzen.

Die strahlungshärtbare Masse kann wasser- und lösemittelfrei, als Lösung oder als Dispersion vorliegen.

Bevorzugt sind wasser- und lösemittelfreie strahlungshärtbare Massen oder wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen.

Besonders bevorzugt sind wasser- und lösemittelfreie, strahlungshärtbare Massen.

Die strahlungshärtbare Masse ist thermoplastisch verformbar und insbesondere extrudierbar.

Die vorstehenden strahlungshärtbaren Massen bilden die Deckschicht. Die Schichtdicke (nach Trocknung und Härtung) beträgt bevorzugt 10 bis 100 µm.

## 20 Substratschicht

Die Substratschicht dient als Träger und soll eine dauerhaft hohe Zähigkeit des Gesamtverbundes gewährleisten.

Die Substratschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate (PC), Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylnitrilacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen.

Bevorzugt ist ASA, insbesondere gemäß DE 196 51 350 und der Blend ASA/PC. Bevorzugt ist ebenfalls Polymethylmethacrylat (PMMA) oder schlagzähmodifiziertes PMMA.

Die Schichtdicke beträgt vorzugsweise 50 µm bis zu 5 mm. Besonders bevorzugt, vor allem, wenn die Substratschicht hinterspritzt wird, ist 100 bis 1000 µm, insbesondere 100 bis 500 µm.

Das Polymer der Substratschicht kann Additive enthalten. Insbesondere kommen Füllstoffe oder Fasern in Betracht. Die Substratschicht kann auch eingefärbt sein und so gleichzeitig als farbgebende Schicht dienen.

## 35 Weitere Schichten

Die Folie kann neben der Deckschicht und der Substratschicht weitere Schichten enthalten.

In Betracht kommen z. B. farbgebende Zwischenschichten oder weitere Schichten aus thermoplastischem Material (thermoplastische Zwischenschichten), welche die Folie verstärken oder als Trennschichten dienen.

Thermoplastische Zwischenschichten können aus den oben unter Substratschicht aufgeführten Polymeren bestehen.

Bevorzugt ist insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA), vorzugsweise schlagzähmodifiziertes PMMA. Genannt sei auch Polyurethan. Farbgebende Schichten können ebenfalls aus den genannten Polymeren bestehen.

Sie enthalten Farbstoffe oder Pigmente, welche in der Polymerschicht verteilt sind.

Eine bevorzugte Folie hat z. B. folgenden Schichtaufbau, wobei die alphabetische Reihenfolge der räumlichen Anordnung entspricht:

- A) Deckschicht
- B) thermoplastische Zwischenschicht (optional)
- C) farbgebende Zwischenschicht (optional)
- 50 D) Substratschicht
- E) Klebstoffschicht (optional)

Auf der rückwertigen Seite (kurz Rückseite) der Substratschicht (d. h. der dem zu beschichtenden Objekt zugewandten Seite) kann eine Klebstoffschicht aufgebracht sein, falls die Folie auf das Substrat geklebt werden soll.

Auf der transparenten Deckschicht kann eine Schutzschicht, z. B. eine Abziehfolie, die ein unbeabsichtigtes Aushärten verhindert, aufgebracht sein. Die Dicke kann z. B. 50 bis 100 µm betragen. Die Schutzschicht kann z. B. aus Polyethylen oder Polythephtalat bestehen. Vor der Bestrahlung kann die Schutzschicht entfernt werden.

Die Bestrahlung kann aber auch durch die Schutzschicht erfolgen, dazu muß die Schutzschicht im Wellenlängenbereich der Bestrahlung transparent sein.

Die Gesamtdicke der Folie beträgt vorzugsweise 50 bis 1000 µm.

## Herstellung der Verbundplatte oder -folie

Die Herstellung eines Verbundes aus den Schichten B) bis D) kann z. B. durch Coextrusion aller oder einiger der Schichten erfolgen.

Zur Coextrusion werden die einzelnen Komponenten in Extrudern fließfähig gemacht und über spezielle Vorrichtungen so miteinander in Kontakt gebracht, daß die Folien mit der vorstehend beschriebenen Schichtfolge resultieren. Beispielsweise können die Komponenten durch eine Breitschlitzdüse coextrudiert werden. Dieses Verfahren ist in der EP-

A2-0 225 500 erläutert. In Ergänzung zu den dort beschriebenen Verfahren kann auch die sogenannte Adapter-Coextrusion eingesetzt werden.

Der Verbund kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Coextrusion, wie vorstehend beschrieben, oder durch Kaschierung der Schichten, z. B. in einem beheizbaren Spalt, hergestellt werden. Zunächst kann so ein Verbund aus den Schichten mit Ausnahme der Deckschicht hergestellt und danach die Deckschicht nach üblichen Verfahren aufgebracht werden. 5

Die strahlungshärtbare Masse kann in einfacher Weise z. B. durch Gießen, Rollen, Rakeln, Spritzen etc. auf die Substratschicht bzw. den Verbund aufgetragen werden und gegebenenfalls getrocknet werden.

Bevorzugt wird die strahlungshärtbare Masse, d. h. die Deckschicht extrudiert. Gegebenenfalls kann die strahlungshärtbare Masse auch mit einer weiteren oder mehreren weiteren Schichten coextrudiert werden. 10

Bei der Extrusion (eingeschlossen Coextrusion) der strahlungshärtbaren Massen kann die Herstellung der strahlungshärtbaren Masse durch Mischen der Bestandteile und die Herstellung der Deckschicht in einem Arbeitsgang erfolgen.

Dazu können thermoplastische Bestandteile, z. B. ungesättigte Polymere i) der gesättigte Polymere unter iii) (siehe oben) im Extruder zunächst aufgeschmolzen werden. Die notwendige Schmelztemperatur hängt vom jeweiligen Polymeren ab. Vorzugsweise nach dem Aufschmelzvorgang können die weiteren Bestandteile, insbesondere strahlungshärtbare, niedermolekulare Verbindungen ii) (siehe oben) zudosiert werden. Die Verbindungen wirken als Weichmacher, so daß sich die Temperatur, bei der die Masse als Schmelze vorliegt, absenkt. Die Temperatur bei Zugabe der strahlungshärtbaren Verbindung muß insbesondere unter einer sogenannten kritischen Temperatur liegen, bei der eine thermische Härtung der strahlungshärtbaren Verbindung erfolgt. 15

Die kritische Temperatur läßt sich leicht durch eine kalorimetrische Messung, d. h. der Wärmeaufnahme mit steigender Temperatur entsprechend der oben beschriebenen Bestimmung der Glasübergangstemperatur ermitteln. 20

Die strahlungshärtbare Masse wird dann direkt als Deckschicht auf den vorhandenen Verbund oder, im Falle der Coextrusion, mit Schichten des Verbundes extrudiert. Durch die Extrusion wird die Verbundschichtplatte oder -folie unmittelbar erhalten.

Die Deckschicht ist blockfest, d. h. klebt nicht, und ist strahlenvernetzbar. Die Verbundplatte oder -folie ist thermoelastisch verformbar. Falls gewünscht kann direkt nach der Herstellung der Verbundplatte oder -folie eine Schutzschicht (Schutzfolie) auf die Deckschicht abgelegt werden. 25

Die Verbundschichtplatte oder -folie hat einen hohen Glanz und gute mechanische Eigenschaften. Reißbildung ist kaum zu beobachten.

Die Dehnungsfähigkeit der Verbundschichtplatte oder -folie beträgt vorzugsweise mindestens 100%, bezogen auf den nicht gedehnten Zustand (bei 140°C, einer Dicke von 30 µm). 30

#### Verwendungsverfahren

Die Folie kann ohne Teilhärtung (wie in DE-A-196 28 966 beschrieben ist) bis zur späteren Anwendung gelagert werden. 35

Eine Verklebung oder Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften bis zur späteren Anwendung ist nicht oder kaum zu beobachten.

Die Folie wird bevorzugt als Beschichtungsmittel verwendet. Vorzugsweise erfolgt dabei zunächst die Beschichtung der Substrate und danach die Härtung der Deckschicht durch Strahlung. 40

Die Beschichtung kann durch Aufkleben der Folie auf die Substrate erfolgen. Die Folie ist dazu auf der Rückseite der Substratschicht vorzugsweise mit der Klebstoffschicht E versehen. Als Substrate eignen sich solche aus Holz, Kunststoff, Metall.

Die Beschichtung kann auch durch Hinterspritzen der Folie erfolgen. Dazu wird die Folie vorzugsweise in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit Kunststoffmasse hinterspritzt. Bei der Kunststoffmasse handelt es sich z. B. um Polymere, welche oben bei der Beschreibung der Substratschicht aufgeführt wurden oder z. B. um Polyurethan, insbesondere Polyurethanschäum. Die Polymeren können Additive, insbesondere z. B. Fasern, wie Glasfasern oder Füllstoffe enthalten. 45

Die Strahlungshärtung der Deckschicht erfolgt dabei vorzugsweise nach dem Tiefziehvorgang und besonders bevorzugt nach dem Hinterspritzen der Folie. 50

Die Strahlungshärtung erfolgt mit energiereichem Licht, z. B. UV-Licht oder Elektronenstrahlen. Die Strahlungshärtung kann bei höheren Temperaturen erfolgen. Bevorzugt ist dabei eine Temperatur oberhalb der Tg des strahlungshärtbaren Bindemittels.

Soweit auch Vernetzer enthalten sind, die eine zusätzliche thermische Vernetzung bewirken, z. B. Isocyanate, kann z. B. gleichzeitig oder auch nach der Strahlungshärtung die thermische Vernetzung durch Temperaturerhöhung auf bis zu 150°C, vorzugsweise bis zu 130°C durchgeführt werden. 55

#### Anwendungsgebiete und Vorteile

Die Folien können zur Beschichtung von Formkörpern verwendet werden. Dabei sind beliebige Formkörper zugänglich. Besonders bevorzugt werden die Folien zur Beschichtung von Formkörpern verwendet, bei denen es auf sehr gute Oberflächeneigenschaften, eine hohe Witterungsbeständigkeit sowie gute UV-Beständigkeit ankommt. Die erhaltenen Oberflächen sind zudem sehr kratzfest und haftfest, so daß eine Zerstörung der Oberflächen durch Zerkratzen oder Ablösen der Oberflächen zuverlässig verhindert wird. Somit sind Formkörper zur Verwendung im Außenbereich außerhalb von Gebäuden ein bevorzugtes Anwendungsgebiet. Insbesondere werden die Folien zur Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen eingesetzt, z. B. kommen Kotflügel, Türverkleidungen, Stoßstangen, Spoiler, Schürzen, wie auch Außenspiegel in Betracht. 60 65

## I Synthese eines strahlungshärtbaren Lacks

5 426,2 g Isopropylidencyclohexanol wurden in 566,3 g Hydroxyethylacrylat bei 60°C unter Rühren grob dispergiert. Zu dieser Suspension wurden 1695,2 g eines Isocyanurats von Hexamethylendiisocyanat, 1,34 g Hydrochinonmonomethylether, 2,69 g 1,6-ditert-Butyl-para-Kresol und 0,134 g Phenothiazin gegeben. Nach der Zugabe von 0,538 g Dibutylzinndilaurat erwärmt sich der Ansatz innerhalb von 20 Minuten auf 93°C. Nach Abkühlung auf 75°C werden 300 g Aceton zudosiert. Nachdem der NCO-Wert auf 0,66% gefallen war, wurde nochmals 370 g Aceton zugegeben, bevor 14,87 g

10 Methanol zugetropft wurde. Danach wurde bei 60°C so lange gerührt bis der NCO-Wert auf 0 gesunken war. Das Harz wurde mit einem geeigneten Photoinitiator versetzt, auf eine Luran S 797 Hinterspritzfolie aufgetragen und bei 100°C belichtet. Die Bleistifthärte der Folien wurde bestimmt nach ASTM D 3363. Bleistifthärte der lackierten Folie: 2H

Vergleich: Bleistifthärte der unbehandelten Hinterspritzfolie (Luran S 797): B

Vergleich: Bleistifthärte der Hinterspritz-Schutzfolie (Lucryl G 87): weicher als 6B

15 Zwei ungehärtete Acrylierte Polyacrylate mit unterschiedlichen Tg Werten sowie das ungehärtete Urethanacrylat wurden auf eine Luran S Trägerfolie aufgetragen und bei erhöhter Temperatur tiefgezogen. Nach dem Tiefziehen wurden die Folien bei 100°C belichtet.

Härte der Folien:

Urethanacrylat: 2H

20 Binderharz (Tg (vor Belichtung) = 46°C): 3H

Binderharz (Tg (vor Belichtung) = -6°C): H

## II Herstellung einer strahlungshärtbaren Deckschicht

25 IIa

Zunächst wurde eine photoaktive Mischung durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt:

Material	Gew. -%	chemischer Aufbau
30 Ebecryl® 40	23	Alkoxyliertes Pentaerythrittriacyrat (UCB)
Ebecryl® IRR 264	41	Triacyrat eines Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat (UCB)
35 Ebecryl® 1290	11	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
Ebecryl® 5129	11	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)
40 Ebecryl® 350	5	Silicondiacrylat (UCB)
Tinuvin® 292	1	HALS-Additiv (Ciba SC)
Tinuvin® 400	1	UV-Adsorber (Ciba SC)
45 Irgacure® 184	6	Photoinitiator (Ciba SC)
Lucirin® TPO	1	Photoinitiator (BASF)

50 In einem Extruder wurde das Polymethylmethacrylat (PMMA) Lucryl® G 55 bei 190 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil der Mischung auf drei Gewichtsteile Lucryl) in die Schmelze unterhalb 170°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert.

Die erhaltene Folie war blockfest (d. h. nicht klebend), die erhaltene Verbundfolie verformbar und tiefziehfähig. Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht. (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min).

55 IIb

Die photoaktive Mischung bestand aus:

60

65

Material	Gew. - %	chemischer Aufbau	
Ebecryl 2000	43	Aliphatisches Urethanacrylat (UCB)	
Ebecryl 264	22	aliphatisches Triacrylat eines Urethanacrylat in HDDA (UCB)	5
Lucirin TPO-L	1	Photoinitiator (BASF)	
CGI 184	5	Photoinitiator (Ciba SC)	10
Tinuvin 292	2	HALS-Additiv (Ciba SC)	
Tinuvin 400	2	UV-Adsorber (Ciba SC)	
SR 9003	7	Propoxyliertes Neopentylglycoldiacrylat (Cray-Valley)	15
Ebecryl 350	2	Silicondiacrylat (UCB)	
CN 965	10	Aliphatisches UR-Ac (Cray-Valley)	
SR 344	5	Polyethylenglycoldiacrylat (Cray-Valley)	20

In einem Extruder wurde das Polyurethan KU-1-8602 (Bayer) bei 180 bis 220°C aufgeschmolzen und die photoaktive Mischung (ein Gewichtsteil auf drei Gewichtsteile Polyurethan) in die Schmelze bei 160°C dosiert. Die erhaltene Schmelze wurde als strahlungshärtbare Folie extrudiert. 25

Die erhaltene Deckschicht war blockfest, die erhaltene Folie verformbar und tiefziehfähig.

Die Aushärtung der strahlungshärtbaren Deckschicht erfolgte mit UV-Licht (120 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 bis 3 m/min). 30

#### Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie aus mindestens einer Substratschicht und einer Deckschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Deckschicht aus einer strahlungshärtbaren Masse besteht, die ein Bindemittel mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb 40°C enthält. 35
2. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1, wobei die Deckschicht transparent ist.
3. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei sich zwischen der Substratschicht und der Deckschicht noch eine farbgebende Zwischenschicht befindet.
4. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei sich zwischen der farbgebenden Zwischenschicht und der Deckschicht noch eine Schicht aus Polymethylmethacrylat befindet. 40
5. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die strahlungshärtbare Masse unvernetzt ist.
6. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die strahlungshärtbare Masse Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen, gegebenenfalls im Gemisch mit niedermolekularen, strahlungshärtbaren Verbindungen oder Mischungen von gesättigten, thermoplastischen Polymeren mit ethylenisch ungesättigten Verbindungen enthält. 45
7. Strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei es sich bei der Substratschicht um eine Schicht aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere Polymethylmethacrylate, Polybutylmethacrylate, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Polyvinylidenfluoride, Polyvinylchloride, Polyester, Polyolefine, Polyamide, Polycarbonate, Acrylnitrilbutadienstyrolpolymere (ABS), Acrylnitrilacrylnitrilcopolymere (ASA), Acrylnitrilethylenpropylenstyrolcopolymere (A-EPDM), Polyetherimide, Polyetherketone, Polyphenylensulfide, Polyphenylenether oder deren Mischungen handelt. 50
8. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse in Form einer Schmelze, Lösung oder Dispersion aufgetragen wird und die Beschichtung im Falle der Lösung oder Dispersion getrocknet wird. 55
9. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse extrudiert wird.
10. Verfahren zur Herstellung der strahlungshärtbaren Verbundschichtplatte und -folie gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Masse und mindestens eine weitere Schicht coextrudiert werden.
11. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 auf die Formteile aufgeklebt wird und danach die Deckschicht durch Strahlung gehärtet wird. 60
12. Verfahren zur Herstellung von beschichteten Formteilen aus Kunststoff, insbesondere Kraftfahrzeugteilen, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungshärtbare Verbundschichtplatte oder -folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 in einem Tiefziehwerkzeug tiefgezogen und die Rückseite der Substratschicht mit der Kunststoffmasse hintergespritzt wird, wobei die Strahlungshärtung der Deckschicht nach dem Tiefziehvorgang oder nach dem Hinterspritzen erfolgt. 65
13. Beschichtete Formteile, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12.

- Leerseite -